

Das Titriren des Wassers mittelst alkoholischer Kobaltchloridlösung lässt sich nur auf Körper anwenden, welche in Alkohol löslich sind. Auch ist es selbstverständlich, dass der Wassergehalt von Flüssigkeiten, welche chemisch auf das Kobaltchlorür wirken, nicht nach dieser Methode bestimmt werden kann. Alkalische Lösungen, welche das Kobaltoxydul fällen, starke Säuren, welche dadurch, dass die Affinität des Wassers zu ihnen grösser ist, als zum Kobaltchlorür, sich ähnlich verhalten würden, wie wasserarmer Alkohol, kann man nicht auf die beschriebene Weise untersuchen. Für derartige Flüssigkeiten ist jedoch eine Wasserbestimmung auch nicht nöthig, da es zweckmässiger ist, in ihnen nicht den Gehalt an Wasser, sondern den an wirksamen Stoff zu ermitteln und hierzu ist die Wissenschaft reichlich mit guten und zuverlässigen Methoden versehen.

Doch dürfte die alkoholische Lösung des Kobaltchlorürs vielfacher Anwendung in der organischen Chemie fähig sein, sei es als einfaches Reagens auf Wasser oder als Titer zur Ausführung quantitativer Bestimmungen.

Vor Allem ist das alkoholische Chlorkobalt als Mittel zu empfehlen, geringe Wassermengen in Flüssigkeiten nachzuweisen; es genügt eine ausserordentlich geringe Wassermenge, einen Tropfen der blauen Lösung roth zu färben.

Blaufarbenwerk Niederpfannenstiel, Juli 1863.

XXXVI.

Ueber die Kobaltsäure.

Von

Dr. Clemens Winkler.

Die Vermuthung, dass eine Kobaltsäure existire, ist schon vielfach ausgesprochen worden und besonders hat Fremy durch die Beschreibung seiner Oxykobaltiaksalze derselben Wahrscheinlichkeit gegeben.

Obgleich man nun von der Zusammensetzung genannter Salze ebensogut auf das Bestehen eines Superoxyds, wie auf das einer Säure schliessen konnte, so bewies dieselbe doch mit Sicherheit, dass das Kobalt auf einen höheren Grad der Oxydation gebracht werden könne, als wir ihn im Kobaltoxyd (Co_2O_3) kennen.

Ein Zufall liess mich bereits im Jahre 1858 die Kobaltsäure entdecken, ohne dass ich jedoch damals ihre wahre Natur erkannt hätte. In der Absicht, Stickstoffkobalt darzustellen, erhitze ich Kobaltoxydul in Ammoniakgas und erhielt dabei schwammiges Kobaltmetall, welches ich, um es auf einen Stickstoffgehalt zu prüfen, mit einer Lösung von kaustischem Kali erhitze. Hierbei erhielt ich keine Ammoniakentwicklung, wohl aber bemerkte ich mit Erstaunen, dass sich ein Theil des Kobalts zu einer prächtig dunkelblauen Flüssigkeit gelöst hatte. Ich ermittelte ferner, dass auch durch Reduction in Wasserstoff dargestelltes Kobalt, beim Kochen mit Aetzkali die blaue Lösung gebe und dass ebenso die verschiedenen Oxyde des Kobalts ein gleiches Verhalten, jedoch in schwächerem Grade als das Metall zeigten.

Ich hielt diese Erscheinung damals in einer Löslichkeit des Kobaltoxyduls in kaustischem Kali begründet und vermuthete, dass möglicherweise die Einwirkung organischer Stoffe dieselbe hervorgerufen haben könnte.

Es stellte sich jedoch heraus, dass Aetzkali, welches zuvor längere Zeit im Silbertiegel geschmolzen worden war, dasselbe Verhalten gegen metallisches Kobalt zeige und dass andererseits das absichtliche Zubringen organischer Stoffe die Lösungsfähigkeit des Kobalts eher vermindere, als vermehre.

Im Jahre 1863 nahm ich die früher gemachte Beobachtung von Neuem auf, stellte grössere Quantitäten der fraglichen blauen Lösung dar, begann Verhalten und Eigenschaften derselben näher zu studiren und wurde hierdurch zu der Gewissheit geführt, dass ich es mit einer Lösung von *kobaltsaurem Kali* zu thun habe.

Die Erscheinungen, welche diese Annahme motiviren, sollen in Nachfolgendem besprochen werden. Sie sind so

charakteristisch, dass ein Zweifel über das Bestehen der Kobaltsäure wohl nicht mehr aufkommen kann.

Um sich eine Lösung von kobaltsaurem Kali zu bereiten, kocht man feinertheiltes, schwammiges Kobaltmetall mit einer concentrirten Auflösung von kaustischem Kali. Das Kobaltmetall kann man auf beliebige Weise darstellen. Ich fand es am bequemsten, reines Kobaltoxydul (FFKO der Blaufarbenwerke) mit 10 bis 12 p.C. Stärkemehl auf's Innigste zu mengen und in einem bedeckten und lutirten Tiegel, mit grober Holzkohle überschichtet, einer einstündigen mässigen Rothglühhitze auszusetzen. Das reducirte Kobalt bildet dann einen zusammenhängenden Schwamm, der sich unter dem Pistill leicht zu einem zarten Pulver zerdrücken lässt. In diesem Zustande ist das Kobalt sehr geeignet, mit Kali die blaue Lösung zu bilden. Eben so gut kann man dasselbe aber auch durch Glühen von oxalsaurem Kobaltoxydul oder durch Reduction von Kobaltoxydul mittelst Wasserstoff darstellen, nur muss man darauf achten, keine zu starke Hitze anzuwenden, weil sonst Sinterung eintritt und der Schwamm sich beim Zerreiben zu dichten Blättchen zusammendrückt.

Das nach einer dieser Weisen dargestellte Kobalt bringt man in einen Kolben, giebt auf dasselbe ohngefähr das gleiche Gewicht trocknen Aetzkali's und fügt (ca. das Dreifache vom Gewichte des Kobalts) kaltes, oder auch warmes Wasser zu. Sodann erhitzt man zum Kochen und unterhält dieses so lange, bis über dem Rückstande eine satt dunkelblaue Lösung steht. Nach erfolgtem Abklären giesst man diese ab und filtrirt sie noch heiss durch Asbest. Das im Rückstande verbliebene Kobalt giebt bei einem zweiten Kochen mit Aetzkali wiederum eine blaue, aber bedeutend schwächer gefärbte Lösung. Jedoch ist es rathsamer, zur Darstellung von kobaltsaurem Kali stets frischbereitetes Kobaltmetall zu verwenden und nur eine Auskochung zu machen.

Die Bildungsweise der Kobaltsäure ist fast räthselhaft zu nennen und besonders merkwürdig erscheint es, dass vorzugsweise *metallisches* Kobalt, unter Einfluss einer concentrirten Kalilösung, sich auf seine höchste Stufe der Oxy-

dation begiebt. Bei Anwendung von Oxyden tritt die Blaufärbung in weit geringerem Grade ein.

In der Voraussetzung, dass die Gegenwart sauerstoffabgebender Körper die Bildung von Kobaltsäure steigern müsse, fügte ich mehrmals beim Kochen von Kobalt mit Kali Baryumsuperoxyd zu, oder leitete auch direct Sauerstoffgas ein: doch blieb diess ohne allen merklichen Erfolg. Es kann wohl nicht anders sein, als dass das metallische Kobalt vom Kali disponirt wird, Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen und sich in Säure zu verwandeln.

Das kobaltsaure Kali kann nur bei grossem Kaliüberschuss sich bilden und bestehen. Es lässt sich dann ziemlich weit abdampfen, ohne sich zu zersetzen; beim Eintrocknen der Lösung aber scheidet sich schwarzes Oxyd ab und die Säure ist zerstört.

Verdünt man eine concentrirte Lösung von kobaltsaurem Kali mit viel Wasser, so verschwindet die Färbung und es scheidet sich ein durchscheinender, kaum gefärbter Niederschlag ab, der nach längerem Stehen zu dichtem Kobaltoxydulhydrat wird. Die überstehende Flüssigkeit enthält bedeutende Mengen Sauerstoff und bläut nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure Jodkaliumstärkekleister auf das Lebhafteste.

Lässt man eine Lösung von kobaltsaurem Kali an der Luft, oder in verschlossenen Gefässen stehen, so bedecken sich Boden und Wände des Gefässes mit einer braunen Haut von Kobaltoxydhydrat und nach 1 bis 2 Tagen ist die Flüssigkeit völlig entfärbt. Die Zersetzung der Lösung erfolgt auch in zugeschmolzenen Röhren und zwar um so rascher, je schwächer dieselbe ist; sie kann nach Umständen in Zeit von wenigen Stunden vor sich gehen. Auch in diesem Falle findet sich in der zersetzten Flüssigkeit ein bemerkenswerther Sauerstoffgehalt, welcher darin entweder in freiem Zustande, oder, was wahrscheinlicher sein möchte, als Kalium- oder Wasserstoffsuperoxyd vorhanden ist.

Beim Neutralisiren der blauen Lösung mit irgend einer Säure wird Kobaltoxydulhydrat als gelatinöser Niederschlag gefällt. Es entwickelt sich hierbei Sauerstoffgas, gleichzei-

tig aber scheint auch Wasserstoffsuperoxyd zu entstehen, da die Flüssigkeit Jodkaliumstärke bläut. Die alkalische Lösung von kobaltsaurem Kali verträgt einen ziemlich starken Zusatz von Säure, ehe die blaue Farbe verschwindet; je mehr man aber das freie Kali abstumpft, desto leichter und schneller erfolgt hinterher die Zersetzung.

Uebersättigt man das kobaltsaure Kali mit Chlorwasserstoffsäure, so macht sich sogleich ein durchdringender Chlorgeruch bemerklich und es entsteht eine rothe Lösung von Kobaltchlorür, aus welcher kohlen-saures Natron Kobaltoxydhydrat abscheidet.

Lässt man durch die blaue Flüssigkeit Kohlensäure streichen, so schlägt sich unter Entfärbung und gelinder Sauerstoffentwicklung blassrothes, kohlen-saures Kobaltoxydul nieder.

Zink fällt aus der Lösung krystallinische Metallfitter von Kobalt; Phosphor scheidet, unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff (vom freien Kali herrührend) schwarzes Phosphorkobalt ab.

Die Oxydationserscheinungen, welche das kobaltsaure Kali hervorzubringen vermag, zeigen sich jederzeit erst dann, wenn der zu oxydirende Körper mit so viel Säure in Berührung kommt, dass bei Zusatz der blauen Lösung das in dieser vorhandene freie Kali völlig gebunden wird.

Versetzt man z. B. Jodkaliumlösung mit alkalischem kobaltsauren Kali, so tritt keine Veränderung ein; fügt man aber hinreichend verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure zu, so wird augenblicklich Jod in Freiheit gesetzt. Dasselbe erfolgt, wenn man die Jodkaliumlösung zuvor sauer macht und dann das kobaltsaure Kali zubringt.

Indigolösung, vorher stark angesäuert und sodann mit kobaltsaurem Kali versetzt, zeigt sich nach wenigen Sekunden entfärbt. Als eine Auflösung von Ferrocyankalium erst mit Salzsäure und dann mit kobaltsaurem Kali vermischt wurde, entstand eine Flüssigkeit, welche Eisenchlorid nicht mehr bläute; dagegen gab dieselbe mit schwefelsaurem Eisenoxydul sogleich eine tiefblaue Fällung. Das Ferrocyankalium war also in Ferridcyankalium übergegangen.

Führt man in die Lösung des kobaltsauren Kalis einen Strom von schwefliger Säure ein, so zeigt sich zunächst keine Reaction, weil das vorhandene freie Kali das Gas sofort absorbiert. Bei längerem Einleiten aber tritt Trübung und Entfärbung ein und man erhält zuletzt schwefelsaures Kobaltoxydul.

Von Interesse ist die Wirkung des Chlorgases auf die blaue Lösung.

Als Chlor in kobaltsaures Kali geleitet wurde, trat sehr bald Abscheidung von braunschwarzem Kobaltoxydhydrat ein und die Wandungen des Glases bedeckten sich mit unzähligen kleinen Gasbläschen. Nach und nach aber wurde die Gasentwicklung so stark, dass sie heftiges Aufschäumen verursachte, welches eine Zeit lang anhielt, sich dann plötzlich verminderte und endlich aufhörte. Mit der Gasentwicklung endete auch die Absorption des Chlors und die Zersetzung war vorüber.

Das Gas, welches sich hierbei in so grosser Menge entwickelt, ist reines Sauerstoffgas und diese Thatsache brachte mich zuerst auf den Gedanken, dass die blaue, alkalische Kobaltlösung die vielgesuchte Kobaltsäure enthalten müsse.

Durch Messung des durch Chlor ausgetriebenen Sauerstoffs und durch Bestimmung des rückständigen Kobalts hoffte ich einen Schluss auf die stöchiometrische Zusammensetzung der Kobaltsäure zu ziehen, allein der Mangel an den nöthigen Messapparaten benahm mir die Möglichkeit, diese Operation mit Genauigkeit auszuführen. Als ich 15 C.C. einer mässig concentrirten Lösung von kobaltsaurem Kali in einem Varrentrapp-Will'schen Kugelapparat mit Chlorgas behandelte und den sich entwickelnden Sauerstoff in einer graduirten Röhre über verdünnter Kalilösung auffing, erhielt ich 284 C.C. reines Sauerstoffgas. Dieser Versuch war indess zu roh, um aus dem dabei erhaltenen Resultate eine sichere Folgerung ableiten zu können; ich strebte deshalb danach, ein zweckmässigeres Verfahren zur Untersuchung der Kobaltsäure auszumitteln und fand dieses in der Reaction, welche die schweflige Säure mit dem kobaltsauren Kali giebt.

In eine bestimmte, in einem Kolben befindliche Quantität der *frischbereiteten* blauen Lösung wurde *sorgfältig gewaschene* schweflige Säure bis zu erfolgter Zersetzung eingeleitet. Zu der rothgewordenen Flüssigkeit wurde tropfenweise und unter möglichster Vermeidung alles Aufschäumens und Spritzens, verdünnte Chlorwasserstoffsäure gesetzt, so lange, bis das in Menge vorhandene schwefligsaure Kali zerlegt und überschüssige Chlorwasserstoffsäure zugegen war. Hierauf wurde zur Austreibung der schwefligen Säure langsam erwärmt. Als die Flüssigkeit den stechenden Geruch gänzlich verloren hatte, spülte ich sie in eine Porcellanschale und verdampfte sie im Wasserbade zur Trockne. Die erhaltene Salzmasse wurde in viel heissem Wasser gelöst, zum Kochen erhitzt und mit Chlorbaryum versetzt. Der erhaltene schwefelsaure Baryt, welcher mit grösster Sorgfalt ausgewaschen worden war und sich nach dem Glühen als *völlig rein* erwies, gab die Quantität der gebildeten Schwefelsäure und somit die Menge Sauerstoff an, welche das in der Lösung gewesene Kobalt abgegeben hatte, um in den Zustand des Oxyduls überzugehen. Das Kobalt wurde in gewöhnlicher Weise aus dem Filtrate abgeschieden und als Metall gewogen.

Nach diesem Verfahren wurden drei Analysen und zwar jede mit anderer Lösung ausgeführt und dabei folgende Resultate erhalten:

Nr. I.

20 C.C. blaue Lösung gaben	0,3350 Grm. BaO, SO_3
" " " " "	0,0189 " Co
0,3350 Grm. BaO, SO_3 entsprechen	0,1151 " SO_3
" " " " "	0,0921 " SO_2
	Differenz 0,0230 Grm. O.
0,0189 Grm. Co = 0,0240 CoO =	0,0051 " O.
	Summa 0,0281 Grm. O.
Gefunden = 0,0189 Grm. Co	oder 40,217 p.C. Co
0,0281 " O	59,783 " O.
0,0470	100,000

Nr. II.

100 C.C. blaue Lösung gaben	1,3230 Grm. BaO,SO ₃
" " " " "	0,0915 " Co
1,3230 Grm. BaO,SO ₃ entsprechen	0,4545 " SO ₃
" " " " "	0,3637 " SO ₂
Differenz	0,0908 Grm. O.
0,0915 Grm. Co = 0,1163 CoO	0,0248 " O
Summa	0,1156 Grm. O
<i>Gefunden</i> = 0,0915 Grm. Co	44,208 p.C. Co
0,1156 " O	55,792 " O.
0,2071	100,000

Nr. III.

70 C.C. blaue Lösung gaben	1,0980 Grm. BaO,SO ₃
" " " " "	0,0683 " Co
1,0980 Grm. BaO,SO ₃ entsprechen	0,3772 " SO ₃
" " " " "	0,3019 " SO ₂
Differenz	0,0753 Grm. O.
0,0683 Grm. Co = 0,0868 CoO	0,0185 " O
Summa	0,0938 Grm. O
<i>Gefunden</i> = 0,0683 Grm. Co	42,134 p.C. Co
0,0938 " O	57,866 " O
0,1621	100,000

Diese drei, genügend übereinstimmenden Analysen führen auf die Formel CoO₅.

	At. Gew.	Berechn.	G e f u n d e n.		
			I.	II.	III.
Co =	29,5	42,446	40,217	44,208	42,134
5O =	40,0	57,554	59,783	59,792	57,866
CoO ₅ =	69,5	100,000	100,000	100,000	100,000

Sonach zeigt die Zusammensetzung der Kobaltsäure mit derjenigen der Säuren des Chroms, Mangans u. Eisens keine Analogie, wie man hätte vermuthen können; dass die Verbindung jedoch in der That existirt, dürfte bei Erwägung der, in Vorstehendem gemachten Mittheilungen keinem Zweifel mehr unterliegen.